

学校编码: 10384

分类号____密级____

学号 20720111150114

UDC____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

部分(Cu, Ni)基三元合金相图的热力学优化与计算

Thermodynamic Assessments of Phase Equilibria in
some (Cu,Ni)-based ternary alloys

朱 津 津

指导教师姓名: 王翠萍 教授

专 业 名 称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩日期: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

摘 要

Cu 基合金具有高强高导等一系列优良性能，科研工作者一直致力于对该类合金的研发工作，但是利用两相分离的特殊性能进行开发还比较少；Ni 基合金的主要应用领域为高温合金，在钎焊领域也发挥着重要作用，Ni 基钎料有许多卓越性能，例如耐高温、耐腐蚀、抗氧化等性能，多应用于不锈钢和多种高温合金的钎焊。作为材料设计的重要理论依据，相图在金属材料的成分设计中发挥着十分重要的作用。因此，开展(Cu, Ni)基三元合金系相图的热力学计算，具有很大的研究价值。本论文主要采用 CALPHAD 方法，对部分(Cu, Ni)基三元系合金的进行了热力学计算，所取得的主要研究成果如下：

(1) 收集整理基础二元系的参数和三元相平衡实验信息，对 Cu 基合金三元系 Cu-Ni-Si、Cu-Ni-Zr、Cu-Fe-Zr、Cu-Cr-Mo、Cu-Cr-W 的相图进行了热力学优化与计算，计算结果与实验数据吻合良好。此外，还研究了元素的添加对 Cu-Ni 二元系 FCC 两相分离、Cu-Fe 及 Cu-Cr 二元系液相两相分离的影响。研究表明：在 Cu-Ni 二元系中，少量添加元素 Si 和元素 Zr，能够提高 FCC 两相分离稳定存在的温度，为制备 Spinodal 分解型合金提供理论指导；在 Cu-Fe 二元系中少量添加元素 Zr 以及在 Cu-Cr 二元系中少量添加元素 Mo 和 W，能够提高液相分离稳定存在的温度，为自包裹型复合粉体的设计及制备提供基础。

(2) 收集整理基础二元系的参数和三元相平衡实验信息，对 Ni-Zr-Si、Ni-Co-Si、Ni-Co-Zr、Ni-Fe-Zr 和 Co-Zr-Si 各三元系的相图进行了热力学优化与计算。计算结果与实验数据吻合良好，可以为 Ni 基合金的材料设计提供重要的理论依据。

关键词： (Cu, Ni) 基三元合金； CALPHAD； 相图； 热力学

Abstract

Copper-based alloys have the strengths of high strength as well as high conductivity, the researchers have always been engaged in the research of them. At present, in the use of the characteristics of phase separation, the work of designing new Copper-based alloys is limited. Nickel-based interlayers are widely used for their good anti-high temperature, good anti-cauterization, good anti-oxidation in the condition of high temperature. Phase diagram has been seen as an vital tool of designing new materials. In the present work, We have conducted some thermodynamic assessments of a series of Copper-based and Nickel-based systems. Major research contents are listed as follows:

(1) On the basis of experimental data obtained by previous reports, the phase equilibria of the Cu-Ni-Si, Cu-Ni-Zr, Cu-Fe-Zr, Cu-Cr-Mo, Cu-Cr-W five Copper-based ternary systems have been calculated and optimized. The calculated results are in good agreement with the experimental data. Meanwhile, we have also explored the influences of element addition on FCC phase separation in the Cu-Ni system as well as on Liquid separation in the Cu-Fe and Cu-Cr systems. The results show: adding a small amount of Si and Zr in the Cu-Ni system, can effectively increase the existing temperature of FCC phase separation, which will offer guidance for preparing the Spindal-type alloys; adding a small amount of Zr in the Cu-Fe system, a small amount of Mo and W in the Cu-Cr system can both effectively increase the existing temperature of Liquid phase separation, which will offer theoretical foundation for designing and preparing the Package-type powders.

(2) On the basis of experimental data obtained by previous reports as well as researches from our group, the phase equilibria of the Ni-Zr-Si, Ni-Co-Si, Ni-Co-Zr, Ni-Fe-Zr, Ni-Fe-Zr, Co-Zr-Si ternary systems have been calculated and optimized. Ten isothermal sections are carried out. The calculated results correspond well with the experimental data, and it will offer important theoretical basis for the design of the

Nickel-based alloys.

Keywords: (Copper, Nickel)-based alloys; CALPHAD; Phase diagram;
Thermodynamic

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 Cu 的性能及应用现状	1
1.1.1 Cu 的性能	1
1.1.2 Cu 基合金的应用现状	2
1.2 Cu 基合金中两相分离的类型与研究现状	4
1.2.1 两相分离的类型	4
1.2.2 两相分离的研究现状	5
1.3 Ni 的性能及应用现状	8
1.3.1 Ni 的性能	8
1.3.2 Ni 基合金的应用现状	9
1.4 相图计算与材料设计	11
1.4.1 材料设计的概念与途径	11
1.4.2 相图计算 (CALPHAD) 方法概况	12
1.4.3 CALPHAD 计算的优点	13
1.4.4 CALPHAD 计算在两相分离型材料设计中的作用	13
1.5 本论文的研究目的及主要内容	13
1.5.1 研究目的	13
1.5.2 研究内容	14
参考文献	15
第二章 相图计算与研究方法	22
2.1 相图计算方法	22
2.1.1 热力学模型	22
2.1.2 本研究中采用的热力学模型	22

2.1.3 相图计算的原理与过程.....	27
参考文献	31
第三章 Cu 基三元合金系相图的热力学优化与计算.....	32
3.1 Cu-Ni-Si 三元系	32
3.1.1 Cu-Ni-Si 三元系相图的实验信息	32
3.1.2 热力学优化与计算过程.....	32
3.1.3 计算结果与讨论.....	33
3.2 Cu-Ni-Zr 三元系	45
3.2.1 Cu-Ni-Zr 三元系相图的实验信息	45
3.2.2 热力学优化与计算过程.....	45
3.2.3 计算结果与讨论.....	45
3.3 Cu-Fe-Zr 三元系	50
3.3.1 Cu-Fe-Zr 三元系相图的实验信息	50
3.3.2 热力学优化与计算过程.....	50
3.3.3 计算结果与讨论.....	50
3.4 Cu-Cr-Mo 三元系	56
3.4.1 Cu-Cr-Mo 三元系相图的实验信息.....	56
3.4.2 热力学优化与计算过程.....	56
3.4.3 计算结果与讨论.....	56
3.5 Cu-Cr-W 三元系	61
3.5.1 Cu-Cr-W 三元系相图的实验信息.....	61
3.5.2 热力学优化与计算过程.....	61
3.5.3 计算结果与讨论.....	62
3.6 小结.....	67
参考文献	68
第四章 Ni 基三元系相平衡的热力学优化与计算.....	71
4.1 Ni-Zr-Si 三元系	71
4.1.1 Ni-Zr-Si 三元系相图的实验信息	71
4.1.2 热力学优化与计算过程.....	71

4.1.3 计算结果与讨论.....	71
4.2 Ni-Co-Si 三元系.....	73
4.2.1 Ni-Co-Si 三元系相图的实验信息.....	73
4.2.2 热力学优化与计算过程.....	74
4.2.3 计算结果与讨论.....	74
4.3 Ni-Co-Zr 三元系.....	76
4.3.1 Ni-Co-Zr 三元系相图的实验信息	76
4.3.2 热力学优化与计算过程.....	77
4.3.3 计算结果与讨论.....	77
4.4 Ni-Fe-Zr 三元系	79
4.4.1 Ni-Fe-Zr 三元系相图的实验信息	79
4.4.2 热力学优化与计算过程.....	79
4.4.3 计算结果与讨论.....	80
4.5 Co-Zr-Si 三元系	82
4.5.1 Co-Zr-Si 三元系相图的实验信息	82
4.5.2 热力学优化与计算过程.....	83
4.5.3 计算结果与讨论.....	83
4.6 小结.....	90
参考文献	91
第五章 总结	93
攻读硕士学位期间科研成果	94
致 谢.....	95

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	II
CHAPTER 1 Introduction	1
1.1 Properties of Cu and applications of Cu alloys	1
1.1.1 Properties of Cu	1
1.1.2 Applications of Cu alloys.....	2
1.2 Applications of Cu alloys	4
1.2.1 Type of phase separation of Cu base alloys	4
1.2.2 Research status of phase separation of Cu base alloys	5
1.3 Properties of Ni and applications of Ni alloys	8
1.3.1 Properties of Ni	8
1.3.2 Applications of Ni alloys	9
1.4 Materials design and the CALPHAD method.....	11
1.4.1 Conception and approach of materials design	11
1.4.2 Summary of the CALPHAD (Calculation of phase diagrams) method..	11
1.4.3 Advantages of the CALPHAD method.....	12
1.4.4 Applications of the CALPHAD method in the design of phase-separated materials.....	13
1.5 Objective and major contents of this work.....	13
1.5.1 Objective of the research	13
1.5.2 Contents of the research.....	14
References	15
CHAPTER 2 CALPHAD methods and thermodynamic models.....	22
2.1 The CALPHAD method	22
2.1.1 Thermodynamic models.....	22

2.1.2 Thermodynamic models adopted in this work	22
2.1.3 The theory and process of the calculation.....	27
References	31
CHAPTER 3 Thermodynamic assessment of the Cu-based alloys....	32
3.1 Cu-Ni-Si ternary system	32
3.1.1 Experimental information	32
3.1.2 Calculation procedure	32
3.1.3 Results and discussions.....	33
3.2 Cu-Ni-Zr ternary system	45
3.2.1 Experimental information	45
3.2.2 Calculation procedure	45
3.2.3 Results and discussions.....	45
3.3 Cu-Fe-Zr ternary system.....	50
3.3.1 Experimental information	50
3.3.2 Calculation procedure	49
3.3.3 Results and discussions.....	50
3.4 Cu-Cr-Mo ternary system	56
3.4.1 Experimental information	56
3.4.2 Calculation procedure	56
3.4.3 Results and discussions.....	56
3.5 Cu-Cr-W ternary system	61
3.5.1 Experimental information	61
3.5.2 Calculation procedure	61
3.5.3 Results and discussions.....	61
3.6 Conclusion	67
References	68
CHAPTER 4 Thermodynamic assessment of the Ni-based alloys.....	71
4.1 Ni-Si-Zr ternary system.....	71
4.1.1 Experimental information	71

4.1.2 Calculation procedure	71
4.1.3 Results and discussions	71
4.2 Ni-Co-Si ternary system	73
4.2.1 Experimental information	73
4.2.2 Calculation procedure	74
4.2.3 Results and discussions	74
4.3 Ni-Co-Zr ternary system	76
4.3.1 Experimental information	76
4.3.2 Calculation procedure	77
4.3.3 Results and discussions	77
4.4 Ni-Fe-Zr ternary system	79
4.4.1 Experimental information	79
4.4.2 Calculation procedure	79
4.4.3 Results and discussions	80
4.5 Co-Zr-Si ternary system	82
4.5.1 Experimental information	82
4.5.2 Calculation procedure	83
4.5.3 Results and discussions	83
4.6 Conclusion	90
References	91
CHAPTER 5 Conclusions	93
Publications	94
Acknowledgements	95

第一章 绪论

Cu 基合金广泛应用于电子、机械、建筑、造船以及国防等诸多领域^[1]，以高强度、高导电、高导热著称，是一类重要的功能材料和结构材料，显示出了其不可动摇的地位。由于 Cu 基合金无论在民用还是在军用领域的需求量都很大，世界各国的科研工作者一直致力于对该类合金的研究和开发工作^[2]。中国的 Cu 消费量居世界首位^[3-4]，这就迫切要求 Cu 基合金性能的进一步提升以及新型 Cu 基合金设计方面的不断创新。

Ni 基钎料是高温钎焊最常用的钎焊材料之一，因为它具有良好的耐高温、耐腐蚀性、抗氧化性及高温强度高等特点。Ni 基钎料具有较高的抗拉强度和抗剪强度，不易氧化，导电性能良好。由于镍基钎料的蒸汽压比较低，故适合在真空中使用。在不锈钢和耐热合金上，有良好的润湿性和流动性。因此，镍基钎料广泛应用于黑色金属材料特别是高温合金和不锈钢材料的钎焊连接，尤其应用与工作温度较高的零部件的钎焊^[5]。

相图计算可以有效协助材料的设计开发。目前，利用 CALPHAD（材料计算）的方法设计开发综合性能优异的材料已经越来越受到认可。

1.1 Cu 的性能及应用现状

1.1.1 Cu 的性能

（1）物理性质

金属铜 (Copper): 元素符号 Cu, 属于周期表第 IB 族, 呈紫红色光泽的金属。铜与元素金和元素银在元素周期表中属于同一主族, 因而物理性能与他们相似, 均比较优异, 其主要物理性质^[6]列于表 1.1。

（2）化学性质

铜的正电位较高, 具有较好的耐腐蚀性, 可以抵抗例如大气、海水及大多数酸碱溶液的腐蚀等。一般情况下不能将水置换出氢气。铜在盐酸、硝酸中会被腐蚀, 称之为去极化腐蚀。铜制品暴露在潮湿的大气中会形成碱式硫酸铜

($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) 和碱式碳酸铜 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)。除此之外,铜不易被海洋生物附着,因此广泛应用于海洋工程和舰船建造。铜不会对环境造成破坏,各类细菌在铜及铜制品表面都不能够存活。许多铜的化合物是各种动植物不可或缺的元素^[7]。

表 1.1 Cu 的主要物理性质

Table 1.1 Chief physical properties of Copper

名称	数值	名称	数值
原子序数	29	线膨胀系数 / $\mu\text{m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
原子量	63.54	293 K	16.7
原子半径 / nm	0.1275	600 K	18.9
最小原子间距 / nm	0.2551	1200 K	24.8
晶体结构	面心立方	热导率(27°C) / $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	398
晶格常数 / nm	0.361509	电导率 / %IACS	103.06
密度(20°C) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	8.96	电阻率 / $\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$	0.017241
熔点 / °C	1084.88	磁化率(18°C) / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	-1.08×10^{-6}
沸点 / °C	2567	离子半径 / nm	0.096 (Cu^+)
熔化潜热 / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	204.9	共价半径 / nm	0.138
汽化潜热 / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	4800	元素负电性	2.43
比热容(25°C) / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.3843	第一电离能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	745
黏度(1145°C) / $\text{Pa} \cdot \text{s}$	0.0341	第二电离能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	1950

(3) 力学性质

铜得益于良好的塑性,容易加工成细丝和箔材。纯铜的强度随形变程度的增加而增加,塑性则随形变程度的增加而降低。低温下,纯铜几乎没有任何脆性,但是强度比常温大,并且温度越高、强度越低。

1.1.2 Cu 基合金的应用现状

铜(Cu)在人类使用的所有材料中占据着举足轻重的地位。到了18世纪末,铜的优异性能带动了工业革命,为人类社会的发展开启了新的篇章^[1]。Cu基合

金是应用最广泛的金属基材料之一，现如今，Cu 基合金主要应用在下面几个方面^[1-2, 5-6, 8]。

（1）电子封装材料

Cu 基复合材料性能优异：基体的导电导热性高，复合层的强度硬度高等^[9]。主要在电子封装材料界应用的材料有 Mo/Cu、W/Cu 和 Cu/Mo/Cu、Cu/W/Cu 等^[10]。

（2）现代电接触材料

在现代电接触材料领域内，曾经占主导地位的贵金属材料的已渐渐遭到淘汰，取而代之的是 Cu 基合金，主要应用于中、大型电器开关触头。另外，还有低、高压电器用电触头 Cu 基合金等^[11]。诸如 Cu-Ag、Cu-Co 等体系主要应用于低压电器电触头 Cu 基合金^[12]。除此之外，Cu-W 粉末冶金材料性能更为优越，用于制作焊接时间长、承受热量高或压力高等场合^[13]。Cu-Cr 以及 Cu-W 等体系主要应用于真空开关以及高压断路器用的电触头^[14]。

（3）高速铁路用接触线材料

Cu 基合金接触线在国内外铁路接触网中占领绝对主导地位，代表体系有 Cu-Ag、Cu-Cd、Cu-Mg 和 Cu-Sn 等合金体系。

（4）引线框架材料

目前用于引线框架材料主要由两大类构成：Cu 基合金和 Fe-Ni 基合金。在 80 年代初，全世界 Cu 基合金和 Fe-Ni 基合金在该领域用量各占总体一半，此后，前者的用量大大超越后者，目前已经超过 80%。Cu 基合金用作引线框架的体系主要有 Cu-Fe、Cu-Fe-P 以及 Cu-Ni-Si 等。

（5）钎焊材料

在钎焊时，钎焊材料作为填充的材料，在熔化时将钎焊件连接起来。钎焊接头的品质由钎料决定：钎料的性能越好，钎焊接头的性能越好；反之钎料的性能越差，钎焊接头的性能越差^[15]。目前，常用的 Cu 基钎料体系主要有 Cu-P 以及 Cu-Zn 等^[16]。

（6）电阻材料

在电阻材料界，应用普遍的 Cu 基合金主要由三类构成：应变电阻用、精密电阻用 Cu 用和巨磁电阻用 Cu 基合金^[17]。应变电阻用主要是 Cu-Ni-Mn 体系；精密电阻用主要是 Cu-Mn 和 Cu-Ni 体系；巨磁电阻用主要是 Cu-Co 体系^[18]。

(7) 非晶材料

如今已成功开发的 Cu 基非晶合金体系有：Cu-Zr、Cu-Zr-Al、Cu-Zr-Ti、Cu-Zr-Nb、Cu-Zr-Al-Ag、Cu-Zr-Ti-Ni、Cu-Zr-Ti-Sn、Cu-Zr-Ti-Hf、Cu-Zr-Ti-Ni-Sn、Cu-Zr-Ti-Ni-Cr 等。此外，在这些已开发的非晶体系中添加钼、钽、钨等元素，能够大大提升 Cu 基非晶合金的性能^[19]。

(8) 形状记忆材料

在形状记忆材料界，Cu 基形状记忆合金不仅加工性能良好而且价格低廉，受到普遍关注^[19]。目前较常见的有：少量添加砷、铬、铅等元素的 Cu-Zn-Al、Cu-Zn-Al-Ni、Cu-Al-Ni、Cu-Al-Ni-Mn 体系等^[20]。

(9) 艺术铜合金

用来制造雕像、纪念物、货币以及工艺品等，艺术用 Cu 基合金也受到各界艺术家的喜爱。目前已成功开发的体系有：Cu-Sn-Zn-Tb、Cu-Al、Cu-Zn 和 Cu-Al-Ni 等。

高强高导铜合金材料的工业地位无可替代。目前，对析出强化型高强高导 Cu 基合金的研究工作已经开展了几十年，许多综合性能优异的合金系列也被科研工作者相继开发出来。今后的研究工作将致力于对现有合金系析出过程的精细研究，把热力学相图作为主要的辅助工具设计开发高性能 Cu 基合金。

1.2 Cu 基合金中两相分离的类型与研究现状

1.2.1 两相分离的类型

纯 Cu 的稳定态仅有液相和 FCC 相，在已知的 Cu-X 二元系相图中约有 1/3 存在液相或 FCC 相分离。其中在 Cu-X (Pb, Mo, V, W, Na, Tl, Te, Hg, Tc, Re, Se, U, O) 等体系中具有稳定液相两相分离。这些体系在高温下会出现一个稳定的液相两相分离区间，我们称之为偏晶型合金。同时，依据一些报道，在 Cu-X ($\text{Fe}^{[21]}$, $\text{Co}^{[122]}$, $\text{Cr}^{[23]}$) 等体系中存在亚稳的液相两相分离。在 Cu-X (Co, Fe, Ag, Ni, Pb, Ru, Rh, Ir) 等体系中具有稳定的 FCC 两相分离。在 Cu-Al^[6] 等二元体系中存在亚稳的 FCC 相的两相分离。

单一元素的添加或者多种元素的复合添加对 Cu-X 二元系中液相(Liquid)及

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库